

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10289813  
PUBLICATION DATE : 27-10-98  
APPLICATION DATE : 16-04-97  
APPLICATION NUMBER : 09098613

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : TANIGUCHI FUMITAKE;

INT.CL. : H01F 1/053 C22C 38/00

TITLE : RARE-EARTH MAGNET

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the oxidization of rare-earth elements being contained in an R-T-B rare-earth magnet alloy and to reduce the B-rich phase of a rare-earth magnet while an increase in the coarseness of the  $R_2T_{14}B$  main phase of the magnet is suppressed by a method wherein the magnet has a composition consisting of R, B, Co, M, oxygen, nitrogen and carbon, which respectively have a specified wt.%, with the balance of Fe, the coercive force of the magnet at a specified temperature is specified and at the same time, the area ratio of the B-rich phase is specified.

SOLUTION: A rare-earth magnet has a composition consisting of 27.0 to 31.0 wt.% of R (The R is one kind of the element or more than two kinds of the elements out of rare-earth elements including Y.), 0.8 to 1.02 wt.% of B, 0.5 to 50 wt.% of Co, 0.01 to 1.0 wt.% of M (The M is one kind of the element or more than two kinds of the elements out of Ga, Al and Cu), 0.25 wt.% or lower of oxygen, 0.02 to 0.15 wt.% of nitrogen and 0.15 wt.% or lower of carbon with the balance of Fe. Moreover, the coercive force of the magnet at 20°C is 13 kOe or higher and at the same time, the area ratio of the B-rich phase of the magnet is 0 to 0.5% and the area ratio of main phase crystal grains of a grain diameter of 16  $\mu\text{m}$  or wider is 10% or lower.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289813

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 F 1/053  
C 22 C 38/00

識別記号  
3 0 3

F I  
H 01 F 1/04  
C 22 C 38/00

H  
3 0 3 D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-98613  
(22) 出願日 平成9年(1997)4月16日

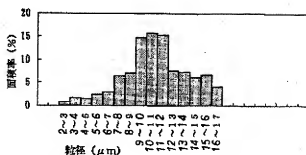
(71) 出願人 000005083  
日立金属株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
(72) 発明者 所 久人  
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内  
(72) 発明者 谷口 文丈  
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(54) 【発明の名称】 希土類磁石

(57) 【要約】

【課題】 従来に比べてR-T-B系希土類磁石合金に含有される希土類元素の酸化を抑制し、かつR2T14B主相の粗大化を抑えながらブリッチ相を低減することでR2T14B主相の体積率を高めて高い磁気特性を得られるようにしたR-T-B系希土類焼結磁石を提供する。

【解決手段】 Rを27.0~31.0wt% (RはYを含む希土類元素のうちの1種または2種以上)、Bを0.8~1.02wt%、Coを0.5~5.0wt%、Mを0.01~1.0wt% (MはGa、Al、Cuのうちの1種または2種以上)、酸素を0.25wt%以下、窒素を0.02~0.15wt%、炭素を0.15wt%以下、残部Feからなる組成を有し、20℃における保磁力が13kOe以上であるとともに、ブリッチ相の面積率が0~0.5%であることを特徴とする希土類磁石。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Rを27.0～31.0wt% (RはYを含む希土類元素のうちの1種または2種以上)、Bを0.8～1.02wt%、Coを0.5～5.0wt%、Mを0.01～1.0wt% (MはGa、Al、Cuのうちの1種または2種以上)、酸素を0.25wt%以下、窒素を0.02～0.15wt%、炭素を0.15wt%以下、残部Feからなる組成を有し、20℃における保磁力が13kOe以上であるとともに、ブリッチ相の面積率が0～0.5%であることを特徴とする希土類磁石。

【請求項2】 結晶粒径が16μm以上である主相結晶粒の面積率が10%以下であることを特徴とする請求項1に記載の希土類磁石。

【請求項3】 Dy濃度が、主相結晶粒の粒界近傍で高く、主相結晶粒の中心部で低いことを特徴とする請求項1または2に記載の希土類磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、従来に比べて非磁性相を低減させるとともに主相結晶粒の粗大化を抑えることにより高い磁気特性を得られるようにしたR-T-B系希土類磁石 (TはFeまたはFeCoの混合物) に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 資源的に比較的豊富で安価なNdおよびFeを主成分とするNd-Fe-B系希土類永久磁石は、非常に優れた磁気特性を有することから年々需要が増し、近年では希土類磁石市場の大半を占めるようになった。これに伴いその研究開発も盛んであり、とくに組成の異なる2つの金属粉末を混合して用いる方法 (以下、ブレンド法という。)、は、その2つの金属粉末中の相を制御することにより高い磁気特性が得られることから多くの方法が提案されている。ブレンド法では組成の異なる2つの合金を混合するが、主相であるR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相 (RはYを含む希土類元素のうちの少なくとも1種以上、TはFeまたはFeCoの混合物) に近い組成を有する主相形成用合金と、Rリッチな第2相形成用合金とを混合する方法が多用されており、例えば特開昭63-93841ではR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相とそれよりもRリッチなR-X合金 (XはFeまたはFeとB、Al、Ti、V、Co、Zr、Nb、Moのうちの少なくとも1種以上の混合物) からなる溶湯物の急冷によって得られる合金を混合して、磁石合金を製造する方法が提案されている。また例えば特開平5-175026、特開平5-175027などでは、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相を主体とする合金粉末と、MgCu<sub>2</sub>型、PuNi<sub>3</sub>型、CaZn<sub>13</sub>型などの結晶型を有する金属間化合物粉末を混合し成形、焼結することによって磁石合金を得ている。これらの方法では、組成の異なる2つの合金を用いることによって、粉砕性、焼

結性さらには磁石合金中の組織を改善し、単一合金を出発原料とする場合 (以下、シングル法という。)) に比べて磁気特性を向上させることが報告されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記ブレンド法において、磁石合金として実用上有効な保磁力を得るためには主相形成用合金、第2相形成用合金を2～10μm程度の微粉に粉砕する必要がある、通常の方法ではこの際に激しい酸化を生じ、発火の危険性すらある。酸化された含有希土類元素は焼結時に液相としての役割を果たさず、希土類磁石合金の密度の向上に寄与しない。そのため従来の方法では酸化される含有希土類元素量を予想し、希土類磁石の原料合金にあらかじめ必要量より多い希土類元素を含ませる必要があった。また、希土類酸化物は焼結後の希土類磁石合金中に残存し、有効な磁化を発現する主相たるR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相の体積率を下げるため、従来は希土類磁石合金の持つポテンシャルに比べて小さな残留磁束密度しか得られなかった。また、希土類焼結磁石中の主相結晶粒径を微細化するためにNb等の非磁性元素を添加しなければならず、このNb添加もまた残留磁束密度を低下させる要因となっている。さらに従来の希土類磁石合金中には上記希土類酸化物の他にも磁性に寄与しない不純物相が存在し、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相の体積率を下げるため残留磁束密度をより小さくしている。したがって、本発明の課題は、従来に比べてR-T-B系希土類磁石合金に含有される希土類元素の酸化を抑制し、かつR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相の粗大化を抑えながらRリッチ相を低減することによってR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相の体積率を高めて高い磁気特性を得られるようにしたR-T-B系希土類焼結磁石を提供することである。また、本発明はNb無添加でも微細な結晶粒径のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相が得られ、さらにR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相におけるDy元素の分布を制御することによって従来より高い磁気特性の得られるR-T-B系希土類焼結磁石を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、R-T-B系希土類磁石合金の微粉砕時の酸化を極力抑えることが可能な後述の湿式プロセスとブレンド法とを組み合わせ、微細なR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相の体積率を従来より増大させるためのR-T-B系希土類焼結磁石の合金設計を鋭意検討した結果、下記の本発明に想到した。上記課題を解決した本発明は、Rを27.0～31.0wt% (RはYを含む希土類元素のうちの1種または2種以上)、Bを0.8～1.02wt%、Coを0.5～5.0wt%、Mを0.01～1.0wt% (MはGa、Al、Cuのうちの1種または2種以上)、酸素を0.25wt%以下、窒素を0.02～0.15wt%、炭素を0.15wt%以下、残部Feからなる組成を有し、20℃における保磁力が13kOe以上であるとともに、ブリッチ相の面積率が0～0.5%であることを特徴とする

希土類磁石である。本発明では、結晶粒径が $16\mu\text{m}$ 以上である主相結晶粒の面積率が $10\%$ 以下であることが高い磁気特性を得るために好ましく、結晶粒径が $14\mu\text{m}$ 未満である主相結晶粒の面積率が $80\%$ 以上であるとともに結晶粒径が $16\mu\text{m}$ 以上である主相結晶粒の面積率が $10\%$ 以下であることがより好ましく、結晶粒径が $14\mu\text{m}$ 未満である主相結晶粒の面積率が $80\%$ 以上であるとともに結晶粒径が $16\mu\text{m}$ 以上である主相結晶粒の面積率が $5\%$ 以下であることが特に好ましい。また、Dy濃度が、主相結晶粒の粒界近傍で高く、主相結晶粒の中心部で低い場合に高い磁気特性が得られている。

【0005】本発明によれば湿式成形プロセスとブレンド法とを組み合わせたという独創的な概念をさらに発展させた適切なR-T-B希土類磁石の合金設計により、ブレンド法の真のポテンシャルを发挥するR-T-B希土類磁石組成を発明することができた。本発明で採用したブレンド法は組成の異なるA合金およびB合金を用いる。A合金およびB合金はアーク溶解、高周波溶解などで製造してもよいし、溶湯を急冷して得られる $0.1\sim0.4\text{mm}$ の薄板状合金（以下ストリップキャスト合金という。）を用いてもよいが、A合金はストリップキャスト合金を、またB合金は鋳造合金を用いることが好ましい。A合金をストリップキャスト合金とすると $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相の間に細かくRリッチ相が分散された組織が得られる。このRリッチ相は水素処理などにより脆化され、微粉砕時にはその脆化部分より粉砕が進むため粉砕性が向上し焼結後に微細な主相結晶粒径が得られるようになる。また、B合金を鋳造材として、適切な融点の高い合金相を析出させることにより焼結時に粗大な結晶粒ができるのを防ぐことができる。

【0006】A合金は主として $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相からなる。A合金はR量が $26.7\sim32.0\text{wt}\%$ 、B量が $0.9\sim2.0\text{wt}\%$ 、M（MはGa、Al、Cuのうち少なくとも1種以上）量が $0.1\sim3.0\text{wt}\%$ 、残部Feからなる組成のものが好ましい。A合金中のR量は $26.7\sim32.0\text{wt}\%$ が好ましい。R量が $26.7\text{wt}\%$ 未満であると $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の生成が十分ではなく軟磁性を持つ $\alpha\text{-Fe}$ などが析出し、また $32.0\text{wt}\%$ を越えるとRを多量に含むRリッチ相が増加し酸素量が増える結果、いずれも磁気特性が低下する。また、A合金中のB量は $0.9\sim2.0\text{wt}\%$ が好ましい。B量が $0.9\text{wt}\%$ 未満であると $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の生成が十分ではなく、軟磁性体である $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 相が析出し、磁気特性を低下させる要因となる。さらに、A合金中のMの量は $0.1\sim3.0\text{wt}\%$ が好ましい。M元素は保磁力の向上に寄与するが、 $0.1\text{wt}\%$ 未満では十分な保磁力が得られず、 $3.0\text{wt}\%$ を越える添加では残留磁束密度が低下する。このようにして作製した合金は $800\sim1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で $1\sim50$ 時間熱処理し、 $\alpha\text{-Fe}$ や $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 相などを低減することが

好ましい。

【0007】B合金はA合金よりもR量が多く、主には $\text{R}_1\text{T}_2$ 相、 $\text{R}_1\text{T}_3$ 相、 $\text{R}_2\text{T}_{17}$ 相（TはFeおよび/またはCo）などにより構成される。B合金はR量が $35\sim70\text{wt}\%$ 、Co量が $5\sim50\text{wt}\%$ 、M量が $0.1\sim3.0\text{wt}\%$ 、残部Feからなる組成のものが好ましい。B合金のR含有量は $35\sim70\text{wt}\%$ とするのがよい。R量が $35\text{wt}\%$ 未満では $\alpha\text{-Fe}$ などの軟磁性を持つ相が生じる。またR量が $70\text{wt}\%$ を越えるとB合金中にRを多量に含むRリッチ相を生成して粉砕時に非常に脆化され易くなり、さらに焼結時には低温でそのRリッチ相が溶解するため異常粒成長の原因にもなる。ここで、R成分としてDyを添加する場合には、DyはA合金よりもB合金に多く配合することが望ましい。B合金に配合されたDyは焼結時に主相結晶粒内に拡散して行く結果、主相結晶粒においてDy濃度が粒界近傍で高く中心部で低い組織が得られる。したがって、Dy濃度の低い主相結晶粒の中央部で高い残留磁束密度が得られ、Dy濃度の高い主相結晶粒の粒界付近で逆磁場が印加された際に逆磁区ができるのを阻止するため高い保磁力が得られるものと判断される。また、B合金中のCo添加量は $5\sim50\text{wt}\%$ とするのがよい。CoはB合金に添加することが好ましく酸化され易いB合金の耐酸化性を向上させる作用がある。さらに、CoはR-Fe-B希土類焼結磁石中の粒界に含有され耐食性の向上に寄与する他、主相中に拡散しキュリー点を上げて耐熱性を向上させる作用があるが、B合金への添加量が $5\text{wt}\%$ 未満ではこれらの作用効果が不十分であり、また $50\text{wt}\%$ より多い添加では飽和磁束密度が顕著に低下する。B合金のM含有量は $0.1\sim3.0\text{wt}\%$ がよい。 $0.1\text{wt}\%$ 未満では十分な保磁力が得られず、 $3.0\text{wt}\%$ を越えて添加すると残留磁束密度が顕著に低下するのが好ましくない。

【0008】A合金およびB合金は水素処理、バンタムミルなどにより粗粉砕を行い、粗粉とする。次いでA合金粗粉 $99\sim70\text{wt}\%$ に対してB合金粗粉 $1\sim30\text{wt}\%$ をV型混合機、ボールミルなどにより均一化混合する。このときB合金粗粉が $1\text{wt}\%$ 未満では焼結性が悪くなり、焼結体密度が上げられないため十分な磁石特性が得られない。また、 $30\text{wt}\%$ より多い場合にはRが過多となるため、小さな残留磁束密度しか得られない。混合後の粗粉はRを $27\sim31\text{wt}\%$ 、Bを $0.5\sim2.0\text{wt}\%$ 、Coを $0.5\sim5\text{wt}\%$ 、Mを $0.01\sim1.0\text{wt}\%$ 含むようにするとよい。混合後の粗粉のRが $27\text{wt}\%$ 未満では焼結に必要な液相が得られず低い焼結体密度となるため、磁気特性は低い。Rが $31\text{wt}\%$ より多い場合にはRが過多となるため小さな残留磁束密度しか得られない。Bは $0.5\text{wt}\%$ 未満では $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相が十分形成されず、 $2.0\text{wt}\%$ より多い場合には非磁性のBリッチ相を生じるため、いずれも小さな残

留磁密度しか得られない。C<sub>o</sub>量は0.5wt%未満では耐食性、耐熱性が十分ではなく、5wt%より多い場合では残留磁密度を大きく下げる。さらに、Mは0.01wt%未満では十分な保磁力が得られず、1.0wt%より多い場合はR<sub>2</sub>T<sub>15</sub>B相の体積率が下がるため残留磁密度が低下する。

【0009】このようにして得られたA合金粗粉とB合金粗粉とを混合した原料粗粉は例えばジェットミルなどの粉砕機によって含有酸素量が実質的に0wt%の不活性ガス雰囲気中にて微粉砕を行い、平均粒径(空気透過法による)2~10 $\mu$ m程度の微粉とする。微粉の回収にあたっては、ジェットミルなどの微粉回収口に鉱物油、植物油、合成油等の微粉の酸化の進行を阻止可能な特殊な溶媒を満たした容器を設置し、不活性ガス雰囲気中で直接微粉をその特殊溶媒中に回収しスラリー化する。こうして得たスラリー状の原料を所定の磁場異方性の付与ができる金型を用いて磁場中で湿式成形し、成形体とする。スラリーまたは成形体状態では特殊溶媒中に前記微粉末粒子が保持されて酸素と隔絶されているので微粉または成形体の酸素量は増加しない。次にこの成形体を例えば $1 \times 10^{-2}$ torr以上の真空炉で100~300℃程度に加熱し、成形体内の含有溶媒を十分に除去する。次いで引き続き、同一真空炉の温度を1000~1200℃程度まで引き上げ、例えば $1 \times 10^{-3}$ ~ $9 \times 10^{-6}$ torrの真空度下で焼結を行う。次いで、その焼結体を焼結温度未満の温度で例えば2段階あるいは3段階の熟処理をすることによって得られる本発明の希土類焼結磁石は、R:27.0~31.0wt%、B:0.8~1.02wt%、Co:0.5~5.0wt%、M:0.01~1.0wt%、含有酸素量が0.02~0.15wt%以下、含有窒素量が0.02~0.15wt%、含有炭素量が0.15wt%以下、残部がFeの組成を有している。R、B、Co、Feの量は粗粉原料の組成調整によるものである。含有される酸素、窒素、炭素は原料合金中に不純物として含有されていたり、粗粉砕時や加熱時に大気や特殊溶媒等から混入するものであるが、これら不可避不純物はR-T-B系希土類磁石合金中でNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>C<sub>3</sub>、NdN等の非磁性化合物を作り主相体積率を下げ、さらに焼結時に液相として働くRの量を減少させて焼結を阻害するため、含有酸素量は0.25wt%以下、含有窒素量は0.02~0.15wt%以下、含有炭素量は0.15wt%以下としなければならない。この組成範囲にあるときに本発明の高い磁気特性を有したR-T-B系希土類焼結磁石を得ることができる。

【0010】本発明の希土類磁石が高い磁気特性を有している理由を説明する。本発明においては湿式回収、湿式成形を行うことにより微粉砕以降の酸化を防ぐことができる。例えば本発明のR-T-B系希土類磁石は例えば含有酸素量が実質的に0%の不活性ガス中で微粉砕

し、さらに不活性ガス雰囲気中において微粉の酸化を阻止可能な特殊な溶媒中に前記微粉を直接回収する。さらにこの特殊溶媒の共存下で磁場中成形し、得られた成形体を十分に脱溶媒後焼結することで含有酸素量、含有窒素量、含有炭素量を上記範囲に安定して抑えることができる。さらにはA合金、B合金の組成および組織をこの低酸素法に対し最適なものとして設定したため焼結性等を改善でき、従来より多用されているNbなどの粒成長を防ぐ非磁性元素を添加しなくても希土類磁石合金中の組織を最良のものとするのができる結果、微細な主相比率を従来に比べて高めることが可能となった。さらに、Co、Dyなどの添加元素をB合金に添加し、主相結晶粒内におけるDy元素の分布を制御できるようにした。すなわち、低酸素法によりブレンド法の特徴ポテンシャルを十分に引き出すことによって、低酸素量で磁気特性に優れたR-T-B系希土類磁石合金を得ることが可能となった。なお、上述の酸素濃度が実質的に0wt%である不活性ガスとは、例えばR-Fe-B系原料粗粉を10kg/Hr程度で微粉砕できる能力を有する生産型のジェットミル粉砕機の場合では、不活性ガス中の酸素濃度が0.01vol%以下、より好ましくは0.005vol%以下、特に好ましくは0.002vol%以下の不活性ガスをいう。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明の内容はこれによって限定されるものではない。

【0012】(実施例1)重量百分率でNd27.5%、Pr0.4%、B1.05%、Ga0.1%、Cu0.1%、残部Feからなる合金Aを製作するため、純度95%以上のNd、Pr、B、Ga、Cu、Feを所定量秤量し、Arガス雰囲気中で高周波溶解し、この合金溶湯を同じくArガス雰囲気中で鋼製単ロールに注湯し、いわゆるストリッパキャスト法で薄板状の合金とした。この合金の板厚は0.1~0.3mmであった。さらに合金Aを真空炉中に装入し、 $5 \sim 8 \times 10^{-2}$ torrの条件下で1000℃×4時間熟処理をした。また、重量百分率でNd31.5%、Pr0.5%、Dy15.0%、Al0.2%、Co20.0%、残部Feからなる合金Bを製作するために純度95%以上のNd、Pr、Dy、Al、Co、FeをArガス雰囲気中で高周波溶解し、鍛造した。このようにして得られた合金Aおよび合金Bは、空気を排除した炉内で水を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱した後、冷却し、その後粗粉砕して32メッシュアンダーの粗粉とした。次に、合金Aの粗粉90重量部に対して合金Bの粗粉10重量部を秤量後V型混合機にて均一化混合し、原料粗粉とした。この原料粗粉を、N<sub>2</sub>ガス置換して酸素濃度を0.001vol%としたジェットミル内に装入してジェットミル粉砕した。ジェットミルの粉砕微粉回収口

には鉱物油(出光興産製、商品名出光スーパーソルPA-30)を満たした容器を設置し、 $N_2$ ガス雰囲気中において微粉を直接鉱物油中に回収してスラリー化した。微粉の平均粒径(空気透過法)は4.5 $\mu m$ であった。次に、このスラリーを所定の磁場金型のキャビティー内に10.5kOeの磁場を印加しながら注入し1.0ton/cm<sup>2</sup>の成形圧で湿式成形した。配向磁場の印加方法は、成形方向と垂直である。次に得られた成形体を5 $\sim$ 7 $\times 10^{-2}$ torrの真空中で200 $^{\circ}C \times$ 1時間加熱して含有鉱物油を十分に除去した後、続いて同一真空炉で5 $\sim$ 8 $\times 10^{-5}$ torrの真空中で15 $^{\circ}C$ /分の昇温速度で1070 $^{\circ}C$ まで昇温し、その温度で2時間保持して焼結し冷却した。次に、この焼結体にAr雰囲気中で900 $^{\circ}C \times$ 2時間と480 $^{\circ}C \times$ 1時間の熱処理を各1回行って本発明の希土類磁石を得た。この希土類磁石の代表的な組成は重量百分率でNd27.7%、Pr0.6%、Dy1.5%、B0.92%、Co2.1%、Al0.1%、Ga0.1%、Cu0.1%、含有酸素量0.17%、含有窒素量0.05%、含有炭素量0.07%、残部Feであった。またこの希土類磁石の20 $^{\circ}C$ における代表的な磁気特性は、表1に示す通りBr=14.2kG、iHc=14.9kOe、(BH)max=48.4MGOeという良好な磁気特性である。また、得られた希土類磁石の任意のもののミクロ組織を光学顕微鏡で観察したのが、Bリッチ相は観察されなかった。また、観察した視野の $R_2T_{14}B$ 主相結晶粒の総面積に対し、図1の横軸に示す粒徑範囲にある各 $R_2T_{14}B$ 主相の面積をその総面積で除した面積率(%)を図1の縦軸にとってこの実施例1で得られた希土類磁石を評価した。ここで、例えば図1の横軸に示している粒徑( $\mu m$ )の16 $\sim$ 17というのは結晶粒径が16 $\mu m$ 以上でかつ17 $\mu m$ 未満の範囲にある $R_2T_{14}B$ 主相を示している。また、図1における $R_2T_{14}B$ 主相の結晶粒径、面積率は下記のようにして測定、評価した。まず、型式ニコンUFX-11の光学顕微鏡を用いて、上記のミクロ観察試料の任意部分の光学顕微鏡写真(倍率1000倍)を撮影し、次いでこの光学顕微鏡写真をプラトロン社製の画像処理ソフト(Image pro. plus (DIS/V))がインストールされている所定のパーソナルコンピュータに備えられたスキャナから読み込み、画像処理した。この画像処理で測定した任意の各主相結晶粒の面積を( $S_i$ )として、さらに各主相結晶粒の観察断面形状を円と仮定し、各主相結晶粒径( $d_i$ )= $(4 \times S_i / \pi)^{1/2}$ で定義した。また、主相の面積率は観察した対象の主相結晶粒の総面積(Stotal)に対して図1の横軸に示す粒徑範囲にある主相結晶粒の面積( $S_i$ )の比率、すなわち(面積率)= $S_i \div Stotal \times 100$ (%)で定義した。評価結果は図1に示すように、実施例1のものは $R_2T_{14}B$ 主相における結晶粒径14 $\mu m$ 未満の結晶粒の面積率は83.2%、結晶粒径16 $\mu m$ 以上の結晶粒

の面積率は4.0%であった。また、得られた希土類磁石の任意のもののFe、Nd、Dy、B含有元素の挙動をEPMaにより分析した結果を図2に示す。図2においてNdの極大ピーク間が主相結晶粒であるが、この主相結晶粒においてDy濃度に勾配があることがわかる。主相結晶粒の粒界付近ではDy濃度が高く、主相結晶粒の中心部でDy濃度が低い傾向にある。これはDyをB合金にのみ添加したためであると考えられる。このDy分布の偏在によって、主相結晶粒の中心部が高いBrを担い主相結晶粒の粒界付近が高いiHcを担っているものと推定される。

【0013】(実施例2)重量百分率でNd27.5%、Pr0.4%、B1.11%、Ga0.1%、Cu0.1%、残部Feからなる合金Aを用いた以外は実施例1と同様にして本発明のR-T-B系異方性焼結希土類磁石を製作した。得られた希土類磁石の代表的な組成分析値は重量百分率でNd27.8%、Pr0.5%、Dy1.5%、B1.00%、Co2.2%、Al0.1%、Ga0.1%、Cu0.1%、含有酸素量0.20%、含有窒素量0.04%、含有炭素量0.07%、残部Feであった。また、得られた希土類磁石の代表的な磁気特性を20 $^{\circ}C$ において測定したところ、表1に示すようにBr=14.1kG、iHc=15.0kOe、(BH)max=47.9MGOeという良好な磁気特性を得た。また、この実施例2の希土類磁石の任意のもののミクロ組織を観察したところ、わずかにBリッチ相が存在していることが光学顕微鏡で確認できたが、観察面の総面積に対するBリッチ相の面積率は0.36%と小さかった。

【0014】(比較例1)重量百分率でNd27.5%、Pr0.4%、B1.1%、Ga0.1%、Cu0.1%、残部Feからなる合金A、および重量百分率でNd31.5%、Pr0.5%、Dy15.0%、Al0.2%、Co20.0%、残部Feからなる合金Bを用いた以外は実施例1と同様にしてR-T-B系異方性焼結希土類磁石を製作した。得られた希土類磁石の代表的な組成は重量百分率でNd27.9%、Pr0.5%、Dy1.5%、B1.08%、Co2.1%、Al0.1%、Ga0.1%、Cu0.1%、含有酸素量0.19%、含有窒素量0.05%、含有炭素量0.07%、残部Feであり、実施例1、2に比べてB含有量が高い。得られた希土類磁石の代表的な磁気特性を20 $^{\circ}C$ において測定したところ、表1に示すようにBr=13.9kG、iHc=15.2kOe、(BH)max=46.9MGOeとなり、Brおよび(BH)maxが実施例1、2よりも低かった。また、得られた希土類磁石の任意のもののミクロ組織を実施例2と同様に評価したところ、Bリッチ相の面積率は0.77%であり、実施例2の約2倍である。以上のことから、比較例1のものは実施例1、2に比べてB含有量が多いため、非磁性的Bリッチ相が多く形成されて相対的に $R_2T_{14}B$ 主相の体積率が低下し

たため、Brおよび(BH)maxが低下していると考えられる。

【0015】(比較例2)シングル法にて比較例1と同一組成の希土類磁石合金を作製した。純度95%以上のNd、Pr、Dy、B、Al、Ga、Cu、Co、Feを所定量秤量し、実施例1と同様のスリッパキャスト法にて重量百分率でNd27.9%、Pr0.45%、Dy1.5%、B1.05%、Co2.0%、Al0.15%、Ga0.08%、Cu0.10%、残部Feの組成を有する原料合金を得た。このようにして得られた原料合金は、空気を排除した炉内で水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱した後、冷却し、その後粗粉砕して32メッシュアンダーの原料粗粉とした。この原料粗粉を、N<sub>2</sub>ガスにて置換して酸素濃度を0.001vol%としたジェットミル内に装入してジェットミル粉砕し、微粉回収口には鉍油物(出光興産製、商品名出光スーパーゾルPA-30)を満たした容器を設置し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中にてジェットミル粉砕した微粉を鉍油物中に直接回収しスラリー化した。微粉の平均粒径(空気透過法)は4.4μmであった。以降は実施例1と同様にしてR-T-B系異方性焼結磁石を得た。このものの代表的な組成分析値は重量百分率でNd27.7%、Pr0.5%、Dy1.5%、B1.06%、Co2.0%、Al0.1%、Ga0.1%、Cu0.1%、含有炭素量0.16%、含有酸素量0.05%、含有炭素量0.07%、残部Feであった。また、得られた上記希土類磁石の磁気特性を20℃において測定したところ、表1に示すようにBr=13.8kG、iHc=14.1kOe、(BH)max=46.4MGOeであり、実施例1、2に比べて低い磁気特性を得た。また、得られた希土類磁石から任意のものを選んで、実施例1と同様にして各結晶粒径範囲にある主結晶粒の面積率を評価した結果を図3に示した。図3より、図1(実施例1)に比べて主相の結晶粒径分布が特に大粒径側にブロードであり、粒径16μm未満の主相結晶粒の面積率は83.6%(したがって16μm以上は16.4%)、粒径19μm以上の主相結晶粒の面積率は6.7%であった。このように、シングル法では上記本発明のブレンド法によるものに比べて主相結晶粒が粗大化し易く、主相の結晶粒径のばらつきが大きくブロードな粒径分布となっていることから、シングル法では主相結晶粒成長の抑制が不十分であり、ブレンド法で作製した本発明のものよりも磁気特性が低下したと判定される。

【0016】(比較例3)シングル法にてNb添加のR-T-B系希土類磁石合金を作製した。純度95%以上のNd、Pr、B、Nb、Ga、Cu、Co、Feを所定量秤量し、実施例1と同様のスリッパキャスト法にて重量百分率でNd27.9%、Pr0.45%、Dy1.5%、B0.90%、Co2.0%、Nb0.70%、Al0.15%、Ga0.08%、Cu0.10%、残部F

eの組成を有する原料合金を得た。この合金には粒成長を抑制するためにNbが添加されている。以降は実施例1と同様にして粉砕、湿式回収、湿式成形、脱溶媒、焼結、熱処理を行いNb添加のR-T-B系希土類焼結磁石を作製した。この磁石の代表的な組成分析値は重量百分率でNd27.7%、Pr0.57%、Dy1.5%、B0.87%、Co2.0%、Nb0.72%、Al0.10%、Ga0.07%、Cu0.12%、含有炭素量0.13%、含有窒素量0.08%、含有酸素量0.07%、残部Feであった。また、得られた希土類磁石の代表的な20℃における磁気特性は、表1に示す通りBr=13.3kG、iHc=16.1kOe、(BH)max=42.7MGOeであり、実施例1、2より低かった。【0017】(比較例4)シングル法にてNb添加のR-T-B系希土類磁石合金を作製した。純度95%以上のNd、Pr、B、Nb、Ga、Cu、Co、Feを所定量秤量し、実施例1と同様の条件のスリッパキャスト法にて重量百分率でNd27.9%、Pr0.45%、Dy1.5%、B1.10%、Co2.0%、Nb0.70%、Al0.15%、Ga0.08%、Cu0.10%、残部Feの組成を有する原料合金を得た。この合金には粒成長を抑制するためにNbが添加されている。以降は実施例1と同様にして粉砕、湿式回収、湿式成形、脱溶媒、焼結、熱処理を行いR-T-B系希土類焼結磁石を作製した。この磁石の代表的な組成分析値は重量百分率でNd27.8%、Pr0.57%、Dy1.5%、B1.03%、Co2.1%、Nb0.71%、Al0.14%、Ga0.07%、Cu0.12%、含有炭素量0.12%、含有窒素量0.06%、含有酸素量0.08%、残部Feであった。また、得られた希土類磁石の代表的な磁気特性は、表1に示す通り20℃においてBr=13.2kG、iHc=16.5kOe、(BH)max=42.0MGOeであり実施例1、2よりも低磁気特性である。比較例3、4の結果からシングル法で作製したNb添加のR-T-B系希土類焼結磁石においてはBrがB量に大きく依存しないことがわかった。また、この比較例4で得られた希土類磁石の任意のものについて含有されるFe、Nd、Dy、Bの挙動をEPMAにより分析した結果を図4に示す。図4では図1で観察されたような主相結晶粒におけるDyの濃度勾配は見られない。このことから実施例1で観察されたDyの濃度勾配はブレンド材に特有のものであることが確認された。

【0018】上記各実施例、各比較例で得られた磁気特性を表1にまとめた。

【表1】

	Br(kG)	iH <sub>2</sub> (kOe)	(BH) <sub>m</sub> (MGOe)
実施例1	14.2	14.9	48.4
実施例2	14.1	15.0	47.9
比較例1	13.9	15.2	46.9
比較例2	13.8	14.1	46.4
比較例3	13.3	16.1	42.7
比較例4	13.2	16.5	42.0

【0019】実施例1、2および比較例1で得られたBリッチ相の面積率を表2に示した。

【表2】

	Bリッチ相の面積率(%)
実施例1	0.00
実施例2	0.36
比較例1	0.77

【0020】

【図1】



【図3】



【発明の効果】上記の通り、本発明の希土類磁石は、酸化物およびBリッチ相等の非磁性相を従来に比べて低減し主相体積率を高めるとともに主相の結晶粒成長を抑制したことでBrおよび(BH)<sub>max</sub>をR-T-B系磁石合金固有のポテンシャルに近づけることができた。さらには、Nb無添加でも主相の結晶粒径分布を微細化できるので、より非磁性相の体積率を低減可能である。このように、特長ある湿式プロセスとブレンド法とを組み合わせるとともに、その組み合わせに適したR-T-B系希土類磁石合金組成とした本発明の有用性は明らかである。

【図面の簡単な説明】

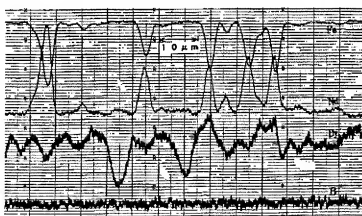
【図1】本発明の希土類磁石の主相結晶粒径分布と面積率との関係を示す図である。

【図2】本発明の希土類磁石のEPMA分析結果を示す図である。

【図3】比較例の希土類磁石の主相結晶粒径分布と面積率との関係を示す図である。

【図4】比較例の希土類磁石のEPMA分析結果を示す図である。

【図2】



【図4】

